

Reaktionen subvalenter Verbindungen des Siliciums mit alkylierten Aromaten

Frank Huppmann, Mathias Noltemeyer, Anton Meller *

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstraße 4, W-37077 Göttingen, Deutschland

Eingegangen den 25. März 1994

Abstract

Subvalent compounds of silicon have been prepared from dichloro-bis(diethylamino)silane, dichloro-bis(2,6-dimethylpiperidino)silane and dichloro(diphenyl)silane with Na–K alloy in hexane or hexane–dimethoxyethane containing monomethylbenzenes, dimethylbenzenes, trimethylbenzenes, tetramethylbenzenes, pentamethylbenzenes and hexamethylbenzenes, 4-ethylmethylbenzene, diphenylmethane, bibenzyl, 9,10-dihydroanthracene, 1- and 2-methylnaphthalene and bis(diethylamino)(diphenylmethyl)silane. Reactions primarily take place on one of the CH_3 groups or CH_2 bridges by insertion of $(\text{R}_2\text{N})_2\text{Si}$ into a CH bond, thus giving monosilanes $\text{RSi}(\text{NR}'_2)_2\text{H}$. Secondary products include disilanes $\text{R}[\text{Si}(\text{NEt}_2)_2]_2\text{H}$ and benzo[d]-1,3-dihydro-1,2-disiloles. Products of the thermal reaction of $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{Si}(\text{NEt}_2)_2\text{H}$ (XVI), and the reaction of XVI with Ph_2Si are consistent with the formulation of the intermediates as silylenes. Most compounds are characterized by NMR (^1H , ^{13}C and ^{29}Si) and mass spectra; some have been identified by high resolution mass spectroscopy and (or) characteristic signals in their NMR spectra. X-ray structure analyses are provided for $(\text{Ph}_2\text{CH})_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ (XVII) and $[\text{Ph}_2(\text{Et}_2\text{N})\text{Si}]_2$ (XXXI).

Zusammenfassung

Subvalente Verbindungen von Silicium wurden aus Dichlor-bis(diethylamino)silan, Dichlor-bis(2,6-dimethylpiperidino)silan und aus Dichlordiphenylsilan mit Na–K-Legierung in Hexan bzw. Hexan–dimethoxyethan hergestellt, wobei die Lösungen Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylbenzolderivate, 4-Ethyl-methylbenzol, Diphenylmethan, Bibenzyl, 9,10-Dihydroanthracen, 1- oder 2-Methylnaphthalin und Bis(diethylamino)(diphenylmethyl)silan enthielten. Die Primärreaktionen greifen an einer der CH_3 -Gruppen oder CH_2 -Brücken an, wobei durch Einschubung in eine CH-Bindung Monosilane, $\text{RSi}(\text{NR}'_2)_2\text{H}$, entstehen. Die Folgeprodukte schließen Disilane $\text{R}[\text{Si}(\text{NEt}_2)_2]_2\text{H}$ und Benzo[d]-1,3-dihydro-1,2-disilole ein. Produkte aus der Thermolyse von $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{Si}(\text{NEt}_2)_2\text{H}$ (XVI) und der Reaktion von XVI mit Ph_2Si stützen die Formulierung der Zwischenprodukte als Silylene. Die meisten der Verbindungen wurden durch NMR: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si und Massenspektren charakterisiert, einige durch Hochauflösungs-MS und (oder) charakteristische Signale in ihren NMR-Spektren identifiziert. Von $(\text{Ph}_2\text{CH})_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ (XVII) und $[\text{Ph}_2(\text{Et}_2\text{N})\text{Si}]_2$ (XXXI) wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt.

Keywords: Silicon; Amides; Synthesis; Structure

1. Einleitung

Unlängst haben wir über Reaktionen von subvalenten Verbindungen des Siliciums (generiert aus Dichlor-bis(diorganylamino)silanen mit Na–K-Legierung in Hexan) mit Benzol und Biphenyl berichtet [1]. Es

konnte gezeigt werden, daß dabei bevorzugt Produkte entstehen, die entweder durch Addition von $(\text{R}_2\text{N})_2\text{Si}$ -Einheiten an den Aromaten unter Einschubung in CH-Bindungen oder unter 1,2-Substitution am Aromaten durch $[-\text{Si}(\text{NR}_2)_2-]_3$ -Brücken gebildet werden.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, wie alkylierte Aromaten unter den gleichen Reaktionsbedingungen reagieren würden, zumal bei den Reaktionen von Alkyaromaten mit subvalenten Verbindungen

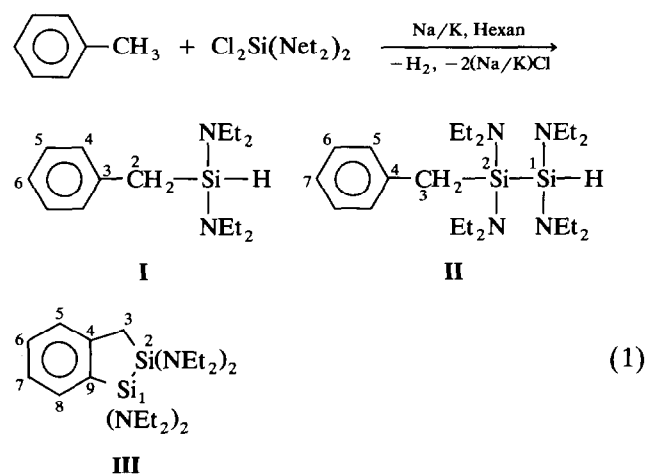
* Corresponding author.

des Bors eine Vielzahl verschiedener neuer oligocyclischer Verbindungen entstanden war [2].

2. Ergebnisse und Diskussion

Alkyлароматен erweisen sich in ihren Umsetzungen mit Na–K-Legierung und $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NR}_2)_2$ als wesentlich reaktiver als Benzol und Biphenyl. Zum Teil erhitzt sich das Hexan bei der Zugabe von Dichlor-bis(diethylamino)silan bis zum beginnenden Rückfluß. In praktisch allen Fällen entstehen Substanzgemische, die nicht immer vollständig getrennt werden konnten. In jenen Fällen, wo keine analysenreinen Produkte isoliert werden konnten, war jedoch meist dennoch eine einwandfreie Charakterisierung der Hauptprodukte durch spektroskopische Methoden (MS EI, FI zum Teil Hochauflösung), NMR (^1H , ^{13}C und ^{29}Si) und die charakteristische SiH-Valenzschwingung im IR möglich.

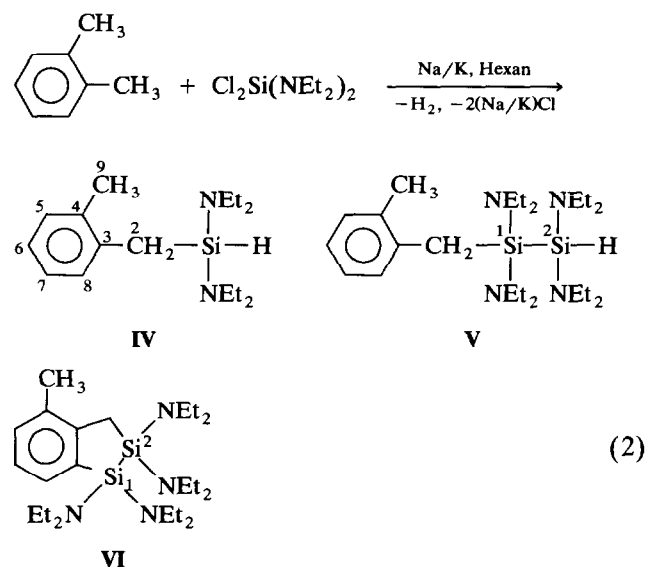
So reagierte Toluol zu Bis(diethylamino)benzylsilan (I), 1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)-2-benzyl-1,2-disilan (II) und 1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)benzo[d]-1,3-dihydro-1,2-disilol (III), nach



Daneben entstand noch Tris(diethylamino)silan A [1,2], das nicht vollständig von I getrennt werden konnte. Das gleiche gilt für das destillativ erhaltene Gemisch von II und III, die aber im Verhältnis 2:1 gebildet werden, wodurch die Charakterisierung mittels NMR möglich wurde. Die Produktverteilung ändert sich nicht, wenn die Mischung der Edukte bei -70°C erfolgt; die Reaktion setzt erst knapp unter Raumtemperatur ein. Zu dem gleichen Ergebnis führt auch die Verwendung von $\text{Br}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$, während $\text{F}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ nicht reagierte. Setzt man andererseits anstelle von Dichlorbis(diethylamino)silan das Dichlor-bis(2,6-dimethylpiperidino)silan als Ausgangsverbindung ein, können die Edukte fast vollständig zurückgewonnen werden, lediglich geringe Mengen von Benzyl-bis(2,6-

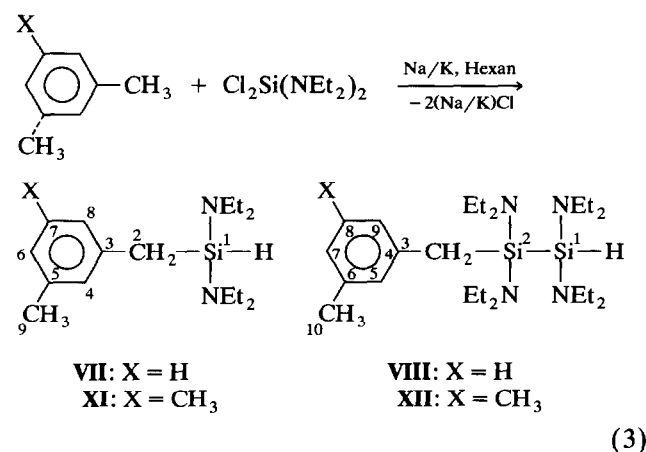
dimethylpiperidino)silan wurden massenspektroskopisch erkannt.

Es zeigte sich, daß die CH-Insertion der postulierten Silylene hier ausschließlich an der Methylgruppe erfolgt, wobei der Ringschluß zum Disilol am benachbarten C-Atom des Aromaten erfolgt. *o*-Xylol reagierte analog:



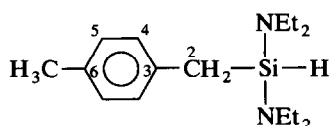
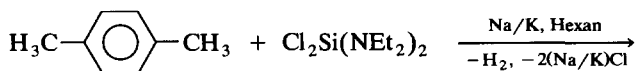
Von den Produkten konnte mit A verunreinigtes IV spektroskopisch voll charakterisiert werden, während von dem Gemisch von V und VI zur Charakterisierung nur die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte und Hochauflösungsmassenspektren zugeordnet werden konnten.

Bei der Umsetzung mit *m*-Xylol wurden hingegen nur Bis(diethylamino)-3-methylbenzylsilan (VII) und 1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)-3-methylbenzylidisilan, (VIII) erhalten, ein Ringschlußprodukt trat nicht auf (Gl. (3) für X = H):

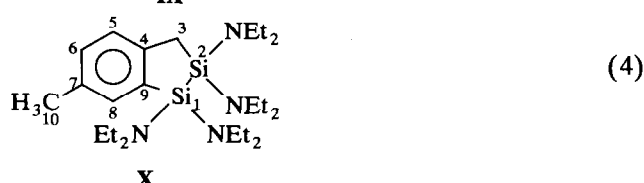


VII und VIII konnten spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. Für das Ausbleiben der Ringschlußreaktion zum entsprechenden Disilol dürfte die im Vergleich zum *o*-beziehungsweise *p*-Xylol ver-

minderte elektronische Aktivierung des H-Atoms in der Orthoposition sein. So ergab dann die Reaktion mit *p*-Xylol neben dem Bis(diethylamino)-4-methylbenzylsilan (IX), ausschließlich 1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)-4-methylbenzo[d]-1,3-dihydro-1,2-disilol (X) das analysenrein anfiel:



IX

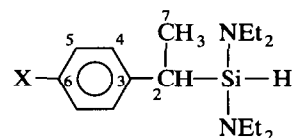
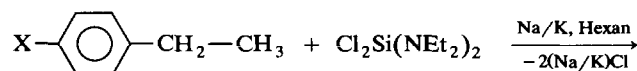


X

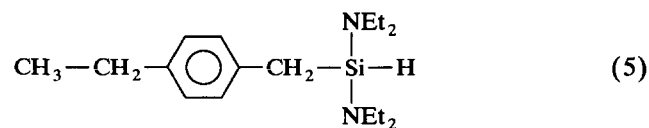
Bemerkenswert ist, daß bei allen Reaktionen mit den Xylole jeweils nur eine der Methylgruppen reagiert.

In Übereinstimmung mit den beim *m*-Xylol erzielten Resultaten, bildet sich bei der Umsetzung mit Mesitylen neben dem Bis(diethylamino)-3,5-dimethylbenzylsilan (XI), nur das offenkettige 1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)-3,5-dimethylbenzylsilan (XII). (Gl. (3) für X = CH₃); XI und XII konnten analysenrein isoliert werden.

Während die Umsetzung mit Ethylbenzol als einziges isoliertes Produkt 1,1-Bis(diethylamino)-2-phenyl-1-silapropen (XIII) ergab, entstand aus der Reaktion mit 4-Methylethylbenzol erwartungsgemäß ein nicht trennbares Isomergemisch von 1,1-Bis(diethylamino)-2-(4-methylphenyl)-1-silapropen (XIV) und Bis(diethylamino)-4-ethylbenzylsilan (XV) die nur anhand der unterschiedlichen $\delta^1\text{H}$ -Werte der (SiH)-Gruppierungen und der $\delta^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen zu unterscheiden waren:

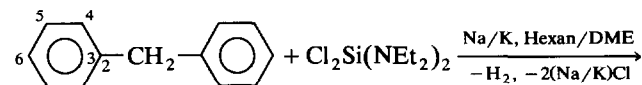


XIII: X = H

XIV: X = CH₃

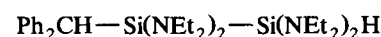
XV

Diphenylmethan konnte in Hexan als Lösungsmittel nicht umgesetzt werden. Jedoch ergab die Reaktion bei Zusatz von 20% 1,2-Dimethoxyethan (DME) zur Lösung in Hexan die analysenrein isolierten Verbindungen Bis(diethylamino)(diphenylmethyl)silan (XVI) und Bis(diethylamino)-bis(diphenylmethyl)silan (XVII) sowie die nur massenspektroskopisch erfaßten Nebenprodukte XVIII und XIX:



XVI

XVII

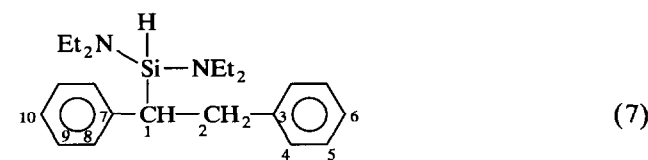
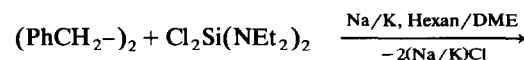


XVIII



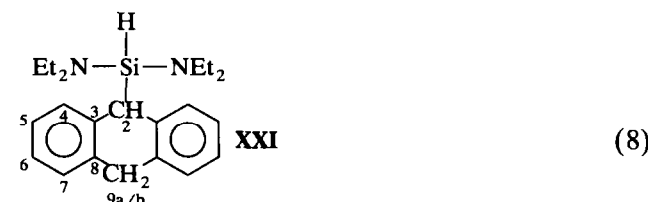
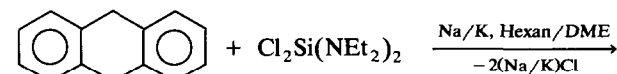
XIX

Von XVII liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor. Mit Bibenzyl wurde im gleichen Lösungsmittelgemisch als einziges Produkt Bis(diethylamino)(1,2-diphenylethyl)silan (XX) erhalten:



XX

Auch 9,10-Dihydroanthracen zeigte sich in Hexan inert, gab aber in Hexan:DME 4:1 in glatter Reaktion Einschlebung der (Et₂N)₂-Si-Gruppe in eine der (CH)-Bindungen einer CH₂-Brücke zu Verbindung XXI, die analysenrein isoliert wurde:

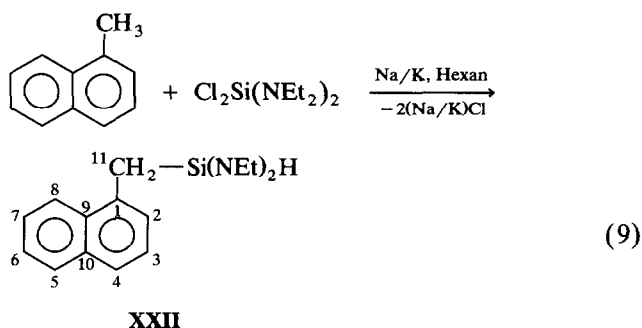


XXI

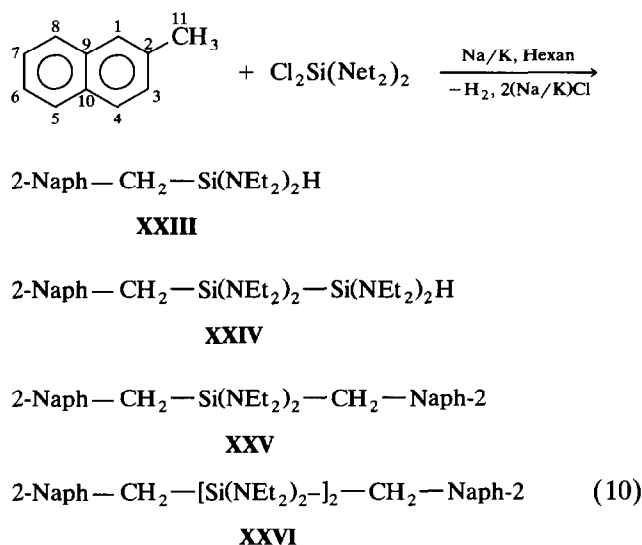
1,2,3-Trimethylbenzol, 1,2,4-Trimethylbenzol, die drei isomeren Tetramethylbenzole, Pentamethylbenzol und Hexamethylbenzol reagierten in Hexan zu nicht auftrennbaren Isomergemischen, die jedoch aufgrund der erhaltenen Massenspektren Mono- bzw. Disilane (analog den in Gl. (3) formulierten Verbindungen des Mesityls) sind. Hingegen reagierte *tert*-Butyl-

benzol weder in Hexan noch in Hexan–DME. Kondensierte Aromaten—Naphthalin, Anthracen und Phenanthren—sind in Hexan inert, reagieren aber in Hexan–DME heftig unter Bildung offenbar einer Vielzahl von Siliciumverbindungen der (auch teilweise hydrierten) Grundkörper.

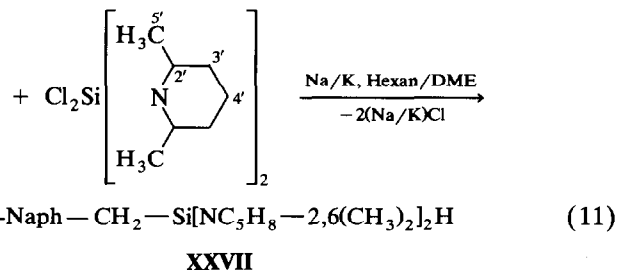
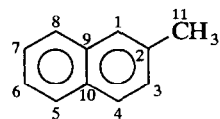
Mit 1-Methylnaphthalin in Hexan wurde als einziges Produkt Bis-(diethylamino)-1-methylnaphthylsilan (**XXII**) isoliert:



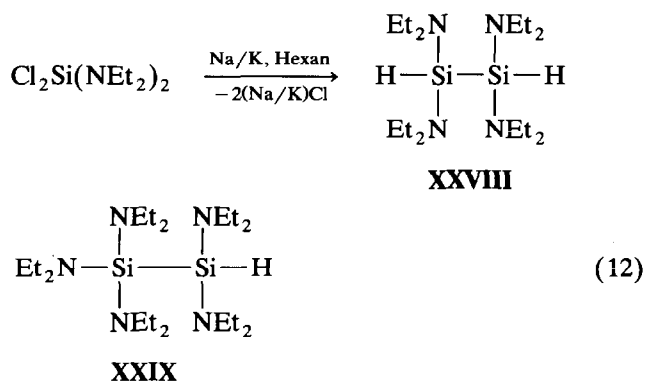
2-Methylnaphthalin lieferte in Hexan vier Produkte **XXIII–XXVI**, von welchen **XXIII** analysenrein isoliert werden konnte, während **XXIV**, **XXV** und **XXVI** durch hochauflösende Massenspektrometrie (peak matching) identifiziert wurden:



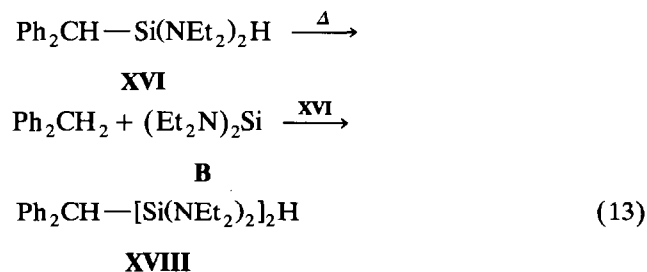
Um die Reaktion von 2-Methylnaphthalin mit Dichlorbis(2,6-dimethylpiperidino)silan durchzuführen, war es nötig, Hexan–DME als Lösungsmittel einzusetzen. Dabei entstand als einziges Produkt in guter Ausbeute Bis(2,6-dimethylpiperidino)-2-methylnaphthylsilan (**XXVII**):



In Ermangelung eines genügend reaktiven Partners sind Reaktionen der Enthalogenisierungsprodukte (vorzüglich Bis(diethylamino)silylen) mit dem Ausgangsprodukt $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ bzw. anderen Folgeprodukten zu erwarten. Neben Tris(diethylamino)silan (**A**) haben wir bei der Umsetzung 1,2-Tetrakis(diethylamino)disilan (**XXVIII**) und Pentakis(diethylamino)disilan (**XXIX**) (letzteres analysenrein) isolieren können, nach



Während $\text{Ph}_2\text{CH-Si}(\text{NEt}_2)_2\text{H}$ (**XVI**) (auch in Gegenwart von H_2PtCl_6) weder mit Allylcyanid, Styrol, 2,3-Dimethylbuten-2 noch mit 1,1-Diphenylethen unter Hydrosilylierung reagiert, bilden sich aus **XVI** bei 48stündigem Erhitzen auf 100°C geringe Mengen an $\text{Ph}_2\text{CH-[Si}(\text{NEt}_2)_2\text{]}_2\text{H}$ (**XVIII**) was entweder durch die Reaktionsfolge durch Auftreten des Diaminosilylens $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Si}$ (**B**) und Einschlebung in die (SiH)-Bindung von **XVI** oder aber durch eine konzentrierte Umlagerung nach Eliminierung von Diphenylmethan erklärt werden kann:



Möglicherweise tragen bei den zum Teil hohen Destillationstemperaturen ähnliche Reaktionsabläufe zur Vielfalt der Produkte bei (vgl. Gl. (10)).

In der Gasphase gilt die Bildung von Diorganylsilylenen durch Umsetzung beispielsweise von Me_2SiCl_2 mit Na–K Dampf als gesichert [3]. Wenn man eine

Tabelle 1
Kristalldaten und Strukturverfeinerung

	XVII	XXXI
Summenformel	C ₃₄ H ₄₂ N ₂ Si	C ₃₂ H ₄₀ N ₂ Si ₂
Molmasse	506.79	508.84
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Zelldimensionen		
<i>a</i> (pm)	1868.0(4)	1025.3(5)
<i>b</i> (pm)	948.6(2)	1451.8(9)
<i>c</i> (pm)	1774.8(3)	1061(3)
α (°)	90	90
β (°)	114.84(1)	114.07(5)
γ (°)	90	90
Zellvolumen (nm ³)	2.854(1)	1.442(4)
Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i>	4	2
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.18	1.17
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.107	0.146
<i>F</i> (000)	1096	548
Kristallgröße (mm)	0.80 × 0.70 × 0.30	0.70 × 0.60 × 0.30
Gemessener θ-Bereich (°)	3.61–22.52	3.51–20.00
Indexbereich	0 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 0, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Anzahl der gemessenen Reflexe	3713	5189
Unabhängige Reflexe	3713 (<i>R</i> _{int} = 0.0000)	1336 (<i>R</i> _{int} = 0.1228)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an <i>F</i> ²	Vollmatrix Least-Squares an <i>F</i> ²
Daten; Restraints; Parameter	3704; 0; 334	1335; 0; 163
Goodness of fit an <i>F</i> ²	1.039	1.056
Endgültige <i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0376, <i>wR</i> ₂ = 0.0882 (3208 Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.0634, <i>wR</i> ₂ = 0.1544 (1003 Reflexe)
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0459, <i>wR</i> ₂ = 0.1002	<i>R</i> ₁ = 0.0866, <i>wR</i> ₂ = 0.1776
Größtes Maximum (electrons nm ⁻³); Größtes Minimum (electrons nm ⁻³)	270; -234	485; -295

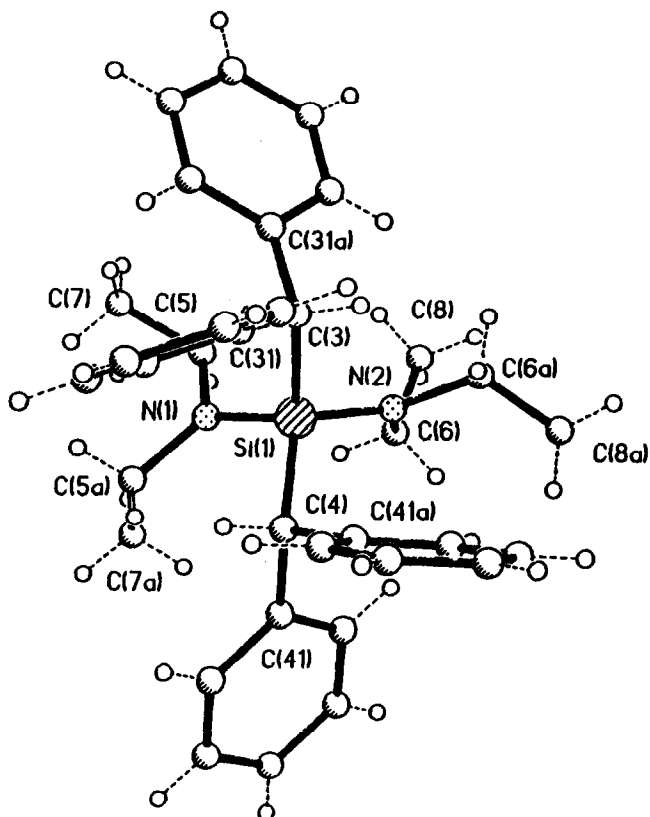


Abb. 1. Molekülstruktur der XVII.

analoge Reaktionsweise auch in flüssiger Phase postuliert, dann erfolgt bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von XVI mit Dichlordiphenylsilan und Na-K-Legierung in Hexan überraschenderweise nicht eine Einschlebung des intermediär auftretenden Diphenyl-

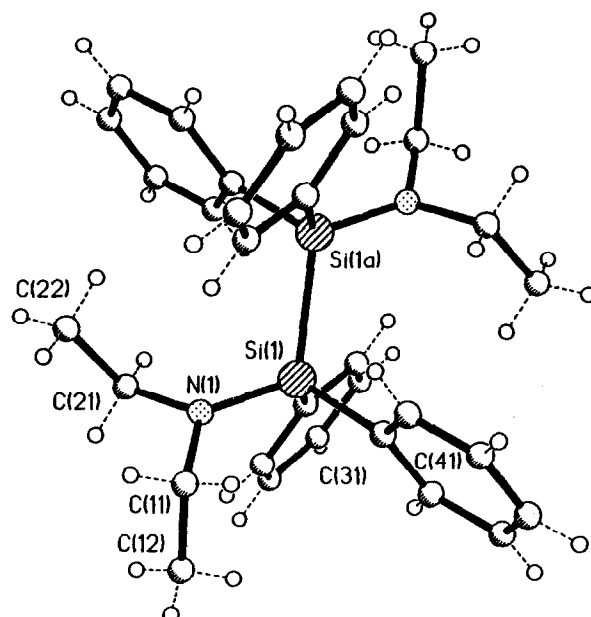
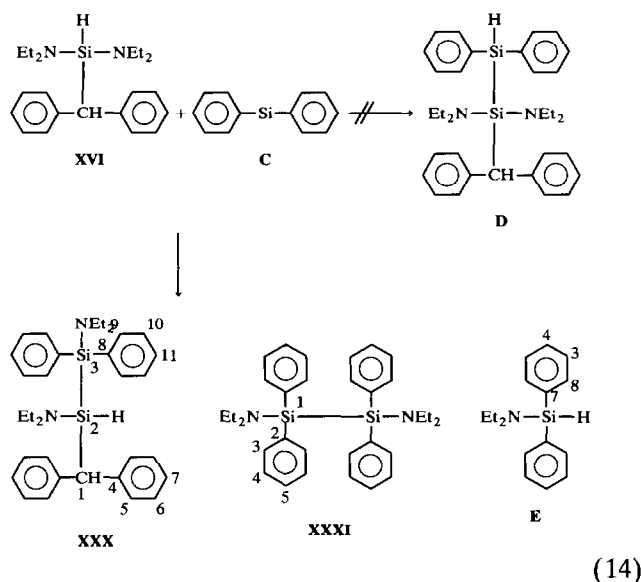


Abb. 2. Molekülstruktur der XXXI.

silylens C in die (SiH)-Bindung von XVI unter Bildung von D, sondern es wird XXX (unter Einschubung von B in eine der (SiN)-Bindungen von XVI) erhalten:



Als Nebenprodukte entstehen XXXI und das schon früher beschriebene E [4].

XXX und XXXI konnten analysenrein isoliert werden. Von XXXI wurde darüber hinaus eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Da Silylene zufolge ihrer Elektronenpaarlücke am Silicium Lewis-Säuren, infolge des freien Elektronenpaares aber zugleich Lewis-Basen sind, erklären sich dann die unterschiedlichen Reaktionen nach Gln. (13) und (14) aufgrund der größeren Lewisbasizität des Bis(diethylamino)silylens B bzw. der größeren Lewisacidität von Diphenylsilylen C und den unterschiedlichen Elektronendichten der (SiH)- bzw. (SiN)-Bindungen. Die beschriebenen Reaktionen sind konsistent mit dem (in kondensierter Phase aber nicht beweisend für das) Auftreten von Silylenen als Zwischenstufen.

2.1. Röntgenstrukturanalysen von XVII und XXXI¹

Die Datensammlungen erfolgten auf Stoe-Siemens Diffraktometern AED 2 bei -120°C mit Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Sie Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst [5] und an F^2 -Werten mit dem Programm SHELXL-92 verfeinert [6]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome an Kohlenstoffatomen wurden ideal posi-

¹Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58162, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 2

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für XVII; U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x ($\times 10^{-4}$)	y	z	U_{eq} ($\times 10^{-1}$ pm ²)
Si(1)	7328(1)	2233(1)	6370(1)	18(1)
N(1)	6571(1)	1901(2)	5419(1)	23(1)
N(2)	7646(1)	3960(2)	6417(1)	22(1)
C(3)	7002(1)	2020(2)	7267(1)	19(1)
C(31)	7069(1)	514(2)	7584(1)	19(1)
C(32)	7472(1)	227(2)	8428(1)	24(1)
C(33)	7545(1)	-1144(2)	8729(1)	29(1)
C(34)	7204(1)	-2250(2)	8193(1)	29(1)
C(35)	6790(1)	-1983(2)	7352(1)	26(1)
C(36)	6727(1)	-617(2)	7052(1)	22(1)
C(31a)	6189(1)	2670(2)	7058(1)	20(1)
C(32a)	5527(1)	1876(2)	6946(1)	29(1)
C(33a)	4803(1)	2510(2)	6773(2)	34(1)
C(34a)	4723(1)	3958(2)	6710(1)	31(1)
C(35a)	5375(1)	4768(2)	6821(1)	28(1)
C(36a)	6094(1)	4130(2)	6993(1)	24(1)
C(4)	8121(1)	827(2)	6517(1)	21(1)
C(41)	8436(1)	825(2)	5847(1)	21(1)
C(42)	8710(1)	2037(2)	5614(1)	25(1)
C(43)	8988(1)	1992(2)	4998(1)	30(1)
C(44)	9010(1)	732(3)	4618(1)	33(1)
C(45)	8746(1)	-486(3)	4846(1)	33(1)
C(46)	8461(1)	-432(2)	5455(1)	27(1)
C(41a)	8794(1)	782(2)	7384(1)	23(1)
C(42a)	9319(1)	1893(2)	7709(1)	32(1)
C(43a)	9925(1)	1822(3)	8507(2)	43(1)
C(44a)	10021(2)	614(3)	8980(2)	48(1)
C(45a)	9518(1)	-500(3)	8659(2)	46(1)
C(46a)	8909(1)	-415(3)	7874(1)	34(1)
C(5)	5908(1)	2892(2)	5043(1)	31(1)
C(5a)	6518(1)	683(2)	4886(1)	27(1)
C(6)	7513(1)	4796(2)	5671(1)	27(1)
C(6a)	8065(1)	4731(2)	7201(1)	27(1)
C(7)	5097(1)	2229(3)	4767(2)	45(1)
C(7a)	6588(2)	1059(3)	4092(1)	39(1)
C(8)	7022(1)	6124(2)	5577(2)	37(1)
C(8a)	8797(1)	5540(2)	7279(2)	35(1)

tioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Molekülstrukturen der Verbindungen XVII und XXXI sind in den Abbn. 1 und 2 wiedergegeben. Die Kristalldaten sind in der Tabelle 1, die Atomparameter in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 4 und 5 angegeben.

4. Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. MS (EI, 70 eV, FI): Varian MAT-CH5. Hochofauflösung Finnigan MAT 8230. Die m/z Werte

Tabelle 3

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für XXXI; U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x ($\times 10^{-4}$)	y ($\times 10^{-4}$)	z ($\times 10^{-4}$)	U_{eq} ($\times 10^{-4}$ pm ²)
Si(1)	615(2)	5015(1)	1233(1)	27(1)
N(1)	287(5)	4034(3)	1962(4)	29(1)
C(11)	-233(6)	4019(4)	3078(5)	37(2)
C(12)	934(8)	4082(5)	4519(6)	60(2)
C(21)	803(6)	3139(4)	1719(6)	36(2)
C(22)	-347(7)	2466(4)	871(6)	48(2)
C(31)	2594(6)	5132(4)	1712(5)	30(2)
C(32)	3601(6)	4716(4)	2891(6)	35(2)
C(33)	5054(6)	4790(4)	3242(6)	40(2)
C(34)	5541(6)	5295(4)	2406(6)	41(2)
C(35)	4589(6)	5719(4)	1243(6)	39(2)
C(36)	3134(6)	5650(4)	901(6)	38(2)
C(41)	-13(6)	6045(3)	1919(5)	26(2)
C(42)	-1456(6)	6260(4)	1502(6)	33(2)
C(43)	-1894(7)	7041(4)	1954(6)	41(2)
C(44)	-926(7)	7637(4)	2825(6)	43(2)
C(45)	517(7)	7465(4)	3279(6)	45(2)
C(46)	957(6)	6666(4)	2831(6)	39(2)

geben die höchsten Spitzen der Isotopenmuster an. NMR: ¹H, ¹³C, ²⁹Si (Tetramethylsilan) int., Lösungen in CDCl₃: Bruker AM 250 und Bruker MS 400. IR: Biorad FTS-7. Ausgangsverbindungen: Dichlorbis(diethylamino)silan [7], Dichlor-bis(2,6-dimethylpiperidino)silan [1].

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für XVII

Bindungslängen			
Si(1)–N(1)	171.6(2)	Si(1)–N(2)	173.2(2)
Si(1)–C(4)	192.8(2)	Si(1)–C(3)	193.9(2)
N(1)–C(5a)	146.9(3)	N(1)–C(5)	147.2(3)
N(2)–C(6)	147.2(3)	N(2)–C(6a)	147.3(3)
C(3)–C(31)	152.1(3)	C(3)–C(31a)	153.3(3)
C(4)–C(41a)	152.5(3)	C(4)–C(41)	153.3(3)
C(5)–C(7)	151.9(3)	C(6)–C(8)	152.6(3)
Bindungswinkel			
N(1)–Si(1)–N(2)	110.22(8)	N(1)–Si(1)–C(4)	105.98(8)
N(2)–Si(1)–C(4)	114.78(9)	N(1)–Si(1)–C(3)	112.05(9)
N(2)–Si(1)–C(3)	106.18(8)	C(4)–Si(1)–C(3)	107.72(8)
C(5a)–N(1)–C(5)	113.2(2)	C(5a)–N(1)–Si(1)	125.60(14)
C(5)–N(1)–Si(1)	121.17(14)	C(6)–N(2)–C(6a)	113.9(2)
C(6)–N(2)–Si(1)	122.74(14)	C(6a)–N(2)–Si(1)	123.40(13)
C(31)–C(3)–C(31a)	112.7(2)	C(31)–C(3)–Si(1)	113.30(13)
C(31a)–C(3)–Si(1)	112.32(13)	C(32)–C(31)–C(3)	120.3(2)
C(36)–C(31)–C(3)	122.0(2)	C(41a)–C(4)–C(41)	111.0(2)
C(41a)–C(4)–Si(1)	114.69(13)	C(41)–C(4)–Si(1)	114.76(13)
C(42)–C(41)–C(4)	122.7(2)	C(46)–C(41)–C(4)	119.5(2)
C(42a)–C(41a)–C(4)	122.5(2)	C(46a)–C(41a)–C(4)	119.9(2)
N(1)–C(5)–C(7)	114.6(2)	N(1)–C(5a)–C(7a)	113.9(2)
N(2)–C(6)–C(8)	114.2(2)	N(2)–C(6a)–C(8a)	115.8(2)

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für XXXI

Bindungslängen			
Si(1)–N(1)	171.9(5)	Si(1)–C(41)	188.7(6)
Si(1)–C(31)	188.7(6)	Si(1)–Si(1)#1	239.6(7)
N(1)–C(21)	146.4(7)	N(1)–C(11)	148.3(7)
C(11)–C(12)	151.1(9)		
Bindungswinkel			
N(1)–Si(1)–C(41)	108.8(2)	N(1)–Si(1)–C(31)	109.9(2)
C(41)–Si(1)–C(31)	108.9(2)	N(1)–Si(1)–Si(1)#1	111.3(2)
C(41)–Si(1)–Si(1)#1	109.0(2)	C(31)–Si(1)–Si(1)#1	109.0(2)
C(21)–N(1)–C(11)	113.6(4)	C(21)–N(1)–Si(1)	120.3(3)
C(11)–N(1)–Si(1)	124.8(4)	N(1)–C(11)–C(12)	114.4(5)
N(1)–C(21)–C(22)	115.3(5)		

4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzungen zu I bis XXIX

In einem 1 l Dreihalskolben werden 18.3 g Kalium und 6.1 g Natrium mit einem Heißluftgebläse zu 0.66 mol Na–K-Legierung verflüssigt. Nach dem Erkalten werden 500 l des Lösungsmittels (Hexan bzw. Hexan:DME, 4:1) und hierauf 0.66 mol der aromatischen Verbindung unter Rühren langsam zugetropft (bzw. in kleinen Portionen zugefügt). Während 2 h werden dann 0.33 mol der Silankomponente zugetropft, wobei sich die Suspension erwärmt und dunkel verfärbt. Nach 8 h Rühren bei 20°C wird für 36 h zum Rückfluß erwärmt. Feste Anteile werden auf einer Drucknutsche abgetrennt und noch vorhandenes Alkalimetall mit Isoopropanol umgesetzt. Aus dem Filtrat werden die Lösungsmittel und niedrig siedende Edukte abdestilliert und dann die höher siedenden Ausgangsverbindungen bei 0.1 Torr herausdestilliert. Die verbleibende Flüssigkeit wurde bis 140°C und 0.001 Torr über eine 14 cm Vigreux-Kolonnen, der dann anfallende viskose Rückstand in einer Mikrodestille oder im Dreikugelfrohr fraktioniert. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das jeweilige Dichlor(diorganylamino)silan. Die oft nur relativ geringen Ausbeuten sind auf die verlustreiche destillative Aufarbeitung mit großen Anteilen von Zwischenfraktionen bedingt. Die Positionen der NMR-Daten beziehen sich auf die Numerierung der Formeln in den Reaktionsgleichungen.

4.2. Bis(diethylamino)benzylsilan (I)

Farblose Flüssigkeit; Siedepunkt (Sdp.), 84–86°C (0.001 Torr), Ausbeute (enthält etwa 12% A [8]) 14.1 g (16.1%). NMR: $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C})$ CH₂CH₃: 0.91 (t, ³J(HH) = 7.0 Hz, 12H) + 15.3; 2: 2.21 (d, ³J(HH) = 2.7 Hz, 2H) + 23.8; CH₂CH₃: 2.78 (q, ³J(HH) = 7.0 Hz, 8H) + 41.5; SiH: 4.36 (t, ³J(HH) = 2.7 Hz, 1H), (4.06, 4.66 (dt, ¹J(SiH) = 210 Hz)); 4: 7.06–7.19 (m, 2) + 128.9; 5: 7.06–7.19 (m, 2) + 128.1; 6: 7.06–7.19 (m, 1) + 124.1;

3: qC 139.7. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -14.2. IR: ν (SiH) 2103 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}$ (264.48). MS (EI): m/z (%) 264(54) (M^+), 193(100). MS (FI): m/z (%) 264(100). Peak matching. Gef.: 264.4873. Ber.: 264.4890.

4.3. 1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)-2-benzyl-1,2-disilan (II) und 1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)benzo[d]-1,3-dihydro-1,2-disilol (III)

Gelbliches Öl; Sdp. 144–146°C (0.001 Torr); Ausbeute, 3.5 g (4.7%), Gemisch 2:1 (lt. NMR) von II und III.

II: NMR: $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C}) \text{CH}_2\text{CH}_3$: 0.95–0.98 ($2 \times t$, $^3J(\text{HH}) = 7.1 \text{ Hz}$, 12H + 12H) + 14.5 + 14.4; CH_2CH_3 : 2.64–2.87 ($2 \times q$, $^3J(\text{HH}) = 7.1 \text{ Hz}$, $2 \times 8\text{H}$) + 40.8 + 39.3; 3: 2.32 (s, 2H) + 26.5; SiH: 4.55 (s, 1H); 5: 7.05–7.18 (m, 2H) + 129.4; 6: 7.05–7.18 (m, 2H) + 127.9; 7: 7.05–7.18 (m, 1H) + 123.9; 4: 140.3 qC. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 1: -21.1; 2: -13.7 (Int. 1:1).

III: NMR: $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C}) \text{CH}_2\text{CH}_3$: 0.95–0.98 ($2 \times t$, $^3J(\text{HH}) = 7.1 \text{ Hz}$, 12H + 12H) + 14.8; 3: 2.13 (s, 2H) + 25.1; CH_2CH_3 : 2.64–2.87 (q, $^3J(\text{HH}) = 7.1 \text{ Hz}$, 8H) + 40.7; 5, 6, 7, 8: 7.05–7.18 (m, 4H) + 123.9, 128.8, 129.9, 132.3; 4: 148.2 qC; 9: 142.2 qC. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 1: -2.6; 2: -15.4 (Int. 1:1).

II: $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_2$ (436.83). Ber.: C, 63.30; H, 11.09; N, 12.84%. MS (EI): m/z (%) 436(1) (M^+), 57(100). MS (FI): m/z (%) 436(18).

III: $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Si}_2$ (434.81). Ber.: C, 63.59; H, 10.60; N, 12.90%. MS (EI): m/z (%) 434(22) (M^+), 57(100). MS (FI) 434(100). Peak matching. Gef.: 434.8087. Ber.: 434.8164. Elementaranalyse des Gemisches: 2:1. Gef.: C, 63.29; H, 10.71; N, 13.43%.

4.4. Bis(diethylamino)-2-methylbenzylsilan (IV)

Farblose Flüssigkeit; Sdp., 92–94°C (0.001 Torr); Ausbeute (enthält etwa 14% A), 12.9 g (14%). NMR: $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C}) \text{CH}_2\text{CH}_3$: 0.83–0.86 (t, $^3J(\text{HH}) = 6.8 \text{ Hz}$, 12H) + 15.3; 2: 2.11 (d, $^3J(\text{HH}) = 2.4 \text{ Hz}$, 2H) + 20.9; 9: 2.18 (s, 3H) + 20.3; CH_2CH_3 : 2.69–2.80 (q, $^3J(\text{HH}) = 6.8 \text{ Hz}$, 8H) + 39.9; SiH: 4.24 (t, $^3J(\text{HH}) = 2.4 \text{ Hz}$, 1H) (3.97, 4.51 (dt, $^1J(\text{SiH}) = 220 \text{ Hz}$)); 5, 6, 7, 8: 6.83–7.13 (m, 4H) + 124.3, 125.6, 129.4, 129.8; 3: 137.9 qC; 4: 135.1 qC. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -16.1. IR: $\nu(\text{SiH}) = 2104 \text{ cm}^{-1}$. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}$ (278.51). MS (EI): m/z (%) 278(18) (M^+), 173(100). MS (FI): m/z (%) 278(100). Peak matching. Gef.: 278.5170. Ber.: 278.5130.

4.5. 1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)-2-methylbenzyl-1,2-disilan (V) im Gemisch mit 1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)-2-methylbenzo[d]-1,3-dihydro-1,2-disilol (VI)

Gelbliches Öl; Sdp., 144–146°C (0.001 Torr); Ausbeute, 8.3 g (11.2%).

V: $^1\text{H-NMR}$: δ SiH: 4.24 (s, 1H). $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 1: -20.8; 2: -13.0 (weitere Zuordnungen nicht möglich).

$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Si}_2$ (450.86). MS (EI): m/z (%) 450(3) (M^+), 56(100). MS (FI): m/z (%) 450(30), 448(100) für VI. Peak matching. Gef.: 450.8590. Ber.: 450.8372.

VI: $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 1: -2.7; 2: -15.5 (weitere Zuordnungen nicht möglich).

$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_2$ (448.84). MS (EI): m/z (%) 448(42) (M^+). MS (FI): m/z (%) 448(100). Peak matching. Gef.: 448.8417. Ber.: 448.8432. Elementaranalysen. Gemisch Gef.: C, 62.31; H, 11.34; N, 13.88. Ber. für V: C, 64.00; H, 11.11; N, 12.44. Ber. für VI: C, 64.28; H, 10.71; N, 12.50%.

4.6. Bis(diethylamino)-3-methylbenzylsilan (VII)

Farblose Flüssigkeit; Sdp., 89–94°C (0.001 Torr); Ausbeute (enthält etwa 10% A), 11.3 g (12.3%). NMR: $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C}) \text{CH}_2\text{CH}_3$: 0.92 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$, 12H) + 15.3; 2: 2.16 (d, $^3J(\text{HH}) = 2.7 \text{ Hz}$, 2H) + 23.6; 9: 2.28 (s, 3H) + 21.4; CH_2CH_3 : 2.78 (q, $^3J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$, 8H) + 40.0; SiH: 4.35 (t, $^3J(\text{HH}) = 2.7 \text{ Hz}$, 1H) (4.08, 4.64 dt, $^1J(\text{SiH}) = 220 \text{ Hz}$); 4, 6, 7, 8: 6.87–7.07 (m, 4H) + 124.9, 125.9, 128.0, 129.7; 3: 139.5 qC; 5: 137.4 qC. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -14.0. IR: $\nu(\text{SiH}) 2102 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}$ (278.51). MS (EI): m/z (%) 278(18) (M^+), 173(100). MS (FI): m/z (%) 278(100). Peak matching. Gef.: 278.5178. Ber.: 278.5130.

4.7. 1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)-3-methylbenzyl-1,2-disilan (VIII)

Gelbliches Öl; Sdp., 145–150°C (0.001 Torr); Ausbeute, 6.7 g (9.1%). NMR: $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C}) \text{CH}_2\text{CH}_3$: 0.90–1.00 ($2 \times t$, $^3J(\text{HH}) = 7.1 \text{ Hz}$, $2 \times 12\text{H}$) + 15.0 + 14.9; 10: 2.26 (s, 3H) + 21.4; 3: 2.29 (s, 2H) + 26.3; CH_2CH_3 : 2.75–2.95 ($2 \times q$, $^3J(\text{HH}) = 7.1 \text{ Hz}$, $2 \times 8\text{H}$) + 40.8 + 39.4; SiH: 4.56 (s, 1H); 5, 7, 8, 9: 6.80–7.10 (m, 4H) + 124.6, 126.4, 127.7, 130.3; 4: 140.1 qC, 6: 137.0 qC. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 1: -21.2; 2: -13.6. IR: $\nu(\text{SiH}) = 2096 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Si}_2$ (450.86). MS (EI): m/z (%) 450(2) (M^+), 173(100). MS (FI): m/z (%) 450(100). Peak matching. Gef.: 448.6349. Ber.: 448.8432.

4.8. Bis(diethylamino)-4-methylbenzylsilan (IX)

Farblose Flüssigkeit; Sdp., 89–90°C (0.001 Torr); Ausbeute (enthält etwa 14% A), 8.7 g (9.5%). NMR: $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C}) \text{CH}_2\text{CH}_3$: 0.97 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$, 12H) + 15.3; 2: 2.15 (d, $^3J(\text{HH}) = 2.7 \text{ Hz}$, 2H) + 23.1; 7: 2.27 (s, 3H) + 20.9; CH_2CH_3 : 2.78 (q, $^3J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$, 8H) + 40.0; SiH: 4.34 (t, $^3J(\text{HH}) = 2.7 \text{ Hz}$, 1H) (4.06, 4.62 dt, $^1J(\text{SiH}) = 220 \text{ Hz}$); 4: 7.00 (m, 2H) + 128.9; 5: 7.00 (m, 2H) + 128.8; 3: 136.4 qC; 6: 133.3 qC. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -14.2. IR: $\nu(\text{SiH}) = 2103 \text{ cm}^{-1}$.

$C_{16}H_{30}N_2Si$ (278.51). MS (EI): m/z (%) 278(15) (M^+), 173(100). MS (FI): m/z (%) 278(100).

4.9. 1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)-4-methyl-benzo[d]-1,3-dihydro-1,2-disilol (X)

Gelbliches Öl; Sdp., 146–150°C (0.001 Torr); Ausbeute, 11.3 g (15.3%). NMR: $\delta(^1H) + \delta(^{13}C)$ CH_2CH_3 : 0.87–1.26 ($2 \times t$, $^3J(HH) = 7.0$ Hz, $2 \times 12H$) + 15.1 + 14.9; 3: 2.09 (s, 2H) + 24.4; CH_2CH_3 : 2.77–3.00 ($2 \times q$, $^3J(HH) = 7.0$ Hz, $2 \times 8H$) + 40.6 + 39.4; 5, 6: 6.99 (m, 2H) + 129.7; 8: 7.27 (s, 1H) + 133.0; 4: 145.0 qC ($^1J(CSi) = 8.6$ Hz); 7: 132.8 qC; 9: 142.0 qC ($^1J(CSi) = 65.6$ Hz, $^2J(CSi) = 21.8$ Hz). ^{29}Si -NMR: δ 1: -2.6; 2: -15.1. $C_{24}H_{48}N_4Si_2$ (448.84). MS (EI): m/z (%) 448(2) (M^+), 100(100). MS (FI): m/z (%) 448(100). Elementaranalyse. Gef.: C, 64.39; H, 10.93; N, 12.36. Ber.: C, 64.28; H, 10.69; N, 12.47%.

4.10. Bis(diethylamino)-3,5-dimethylbenzylsilan (XI)

Farblose Flüssigkeit; Sdp., 92–96°C (0.001 Torr); Ausbeute (enthält etwa 20% A), 15.1 g (15.7%). NMR: $\delta(^1H) + \delta(^{13}C)$ CH_2CH_3 : 0.98 (t, $^3J(HH) = 7.0$ Hz, 12H) + 15.2; 2: 2.17 (d, $^3J(HH) = 2.6$ Hz, 2H) + 23.1; 9: 2.29 (s, 3H) + 21.2; CH_2CH_3 : 2.84 (q, $^3J(HH) = 7.0$ Hz, 8H) + 39.9; SiH: 4.38 (t, $^3J(HH) = 2.6$ Hz, 1H) (4.11, 4.65 dt, $^1J(SiH) = 215$ Hz); 4, 8: 6.75 (s, 2H) + 126.7; 6: 6.75 (s, 1H) + 125.7; 3: 139.3 qC; 5, 7: 137.2 qC. ^{29}Si -NMR: δ -13.9. IR: $\nu(SiH)$ 2101 cm^{-1} .

$C_{17}H_{32}N_2Si$ (292.54). MS (EI): m/z (%) 292(18) (M^+), 173(100). MS (FI): m/z (%) 292(100). Peak matching: Gef.: 292.5334. Ber.: 292.5398.

4.11. 1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)-3,5-dimethylbenzyl-disilan (XII)

Gelbliches Öl; Sdp., 140–146°C (0.001 Torr); Ausbeute, 14.1 g (18.4%). NMR: $\delta(^1H) + \delta(^{13}C)$ CH_2CH_3 : 0.90–0.94 ($2 \times t$, $^3J(HH) = 7.0$ Hz, $2 \times 12H$) + 14.7 + 14.9; 3: 2.24 (s, 2H) + 26.1; 10: 2.22 (s, 6H) + 21.2; CH_2CH_3 : 2.82–2.93 ($2 \times q$, $^3J(HH) = 7$ Hz, $2 \times 8H$) + 39.3 + 40.8; SiH: 4.53 (s, 1H); 5, 9: 6.75–6.80 (s, 2H) + 127.3; 7: 6.75–6.80 (s, 1H) + 125.5; 4: 139.8 qC; 6.8: 137.0 qC. ^{29}Si -NMR: δ 1: -20.8; 2: -13.4 ($^1J(SiH) = 190$ Hz). IR: $\nu(SiH)$ 2099 cm^{-1} .

$C_{25}H_{52}N_4Si_2$ (464.88). MS (EI): m/z (%) 464(6) (M^+), 291(100). MS (FI): m/z (%) 464(100). Elementaranalyse. Gef.: C, 64.36; H, 11.24; N, 12.78. Ber.: C, 64.65; H, 11.20; N, 12.07%.

4.12. 1,1-Bis(diethylamino)-2-phenyl-1-silapropan (XIII)

Farblose Flüssigkeit; Sdp., 93–101°C (0.001 Torr); Ausbeute, 17.9 g (19.5%). NMR: $\delta(^1H) + \delta(^{13}C)$

CH_2CH_3 : 1.09 (t, $^3J(HH) = 6.9$ Hz, 12H) + 15.4; 7: 1.44 (d, $^3J(HH) = 7.5$ Hz, 3H) + 16.9; 2: 2.42 (dq, $^3J(HH) = 7.5$ Hz, $^3J(HH) = 3.2$ Hz, 1H) + 28.6; CH_2CH_3 : 2.84 (q, $^3J(HH) = 6.9$ Hz, 8H) + 40.0; SiH: 4.36 (d, $^3J(HH) = 3.2$ Hz, 1H) (3.94, 4.78 dd, $^1J(SiH) = 215$ Hz); 4,5: 7.21–7.28 (m, 2H) + 128.3 + 128.5; 6: 7.21–7.28 (s, 1H) + 124.8; 3: 146.5 qC. ^{29}Si -NMR: δ -10.4. IR: $\nu(SiH) = 2100$ cm^{-1} .

$C_{16}H_{30}N_2Si$ (278.51). MS (EI): m/z (%) 278(18) (M^+), 173(100). MS (FI): m/z (%) 278(100).

4.13. 1,1-Bis(diethylamino)-2-(4-methylphenyl)-1-silapropan (XIV) und Bis(diethylamino)-4-ethylbenzylsilan (XV)

Gelbliches Öl; Sdp., 95–98°C (0.001 Torr); Ausbeute, 8.1 g (8.4%); Gemisch von XIV:XV:A, etwa 6:6:1.

XIV: 1H -NMR: δ SiH: 4.26 (d, $^3J(HH) = 3.2$ Hz, 1H). ^{13}C -NMR: δ CH: 27.5. ^{29}Si -NMR: δ -10.3. Weitere Zuordnungen nicht möglich.

XV: 1H -NMR: δ SiH: 4.36 (t, $^3J(HH) = 2.7$ Hz, 1H). ^{13}C -NMR: δ CH: 23.0. ^{29}Si -NMR: δ -14.1. Weitere Zuordnungen nicht möglich.

XIV + XV: $C_{17}H_{32}N_2Si$ (292.54). MS (EI): m/z (%) 292(10) (M^+), 100(100). MS (FI): m/z (%) 292(100).

4.14. Bis(diethylamino)-(diphenylmethyl)silan (XVI)

Farblose Flüssigkeit; Sdp., 125°C (0.001 Torr); Ausbeute, 23.7 g (21.1%). NMR: $\delta(^1H) + \delta(^{13}C)$ CH_2CH_3 : 0.78 (t, $^3J(HH) = 7.1$ Hz, 12H) + 14.6; CH_2CH_3 : 2.66 (q, $^3J(HH) = 7.1$ Hz, 8H) + 39.9; 2: 3.64 (d, $^3J(HH) = 4.2$ Hz, 1H) + 42.7; SiH: 4.75 (d, $^3J(HH) = 4.2$ Hz, 1H) (4.47, 5.02, dd, $^1J(SiH) = 218$ Hz); 4: 7.07–7.30 (m, 4H) + 129.3; 5: 7.07–7.30 (m, 4H) + 128.3; 7.07–7.30 (m, 2H) + 125.1; 3: 143.3 qC. ^{29}Si -NMR: δ -15.1. IR: $\nu(SiH) = 2097$ cm^{-1} .

$C_{21}H_{32}N_2Si$ (340.58). MS (EI): m/z (%) = 340(6) (M^+), 173(100). MS (FI): m/z (%) 340(100). Elementaranalyse. Gef.: C, 73.67; H, 9.72; N, 7.74. Ber.: C, 74.12; H, 9.41; N, 8.23%.

4.15. Bis(diethylamino)-bis(diphenylmethyl)silan (XVII)

Farblose Kristalle; Schmelzpunkt (Schmp.), 128°C; Sdp., 185°C (0.001 Torr); Ausbeute, 6.7 g (4%). NMR: $\delta(^1H) + \delta(^{13}C)$ CH_2CH_3 : 0.77 (t, $^3J(HH) = 7.0$ Hz, 12H) + 13.0; CH_2CH_3 : 2.88 (q, $^3J(HH) = 7.0$ Hz, 8H) + 39.1; 2: 3.47 (s, 2H) + 44.5; 4: 7.07–7.20 (m, 8H) + 129.9; 5: 7.07–7.20 (m, 8H) + 128.0; 6: 7.07–7.20 (m, 4H) + 125.0; 3: 143.7 qC. ^{29}Si -NMR: δ -14.7.

$C_{34}H_{42}N_2Si$ (506.8). MS (EI): m/z (%) 506(1) (M^+), 339(100). MS (FI): m/z (%) 506(30), 339(100). Elementaranalyse. Gef.: C, 80.41; H, 8.27; N, 5.48. Ber.: C, 80.63; H, 8.30; N, 5.53%.

4.16. *1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)-2-diphenylmethyldisilan (XVIII)*

Gelbliches, viskoses Öl; Sdp., 200–205°C (0.001 Torr) (Luftbadtemperatur); Ausbeute, 3.9 g (4.5%); enthält auch XIX.

$C_{29}H_{52}N_4Si_2$ (512.29). MS (FI): m/z (%) 512(100).

4.17. *1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)-1,2-bis(diphenylmethyl)-disilan (XIX)*

Gelbliches, viskoses Öl; Sdp., 215–230°C (0.001 Torr) (Luftbadtemperatur); Ausbeute (enthält auch XVIII), 2.7 g (2.4%).

$C_{42}H_{62}N_4Si_2$ (678.50). MS (FI): m/z (%) 678(100).

4.18. *Bis(diethylamino)-1,2-(diphenylethyl)silan (XX)*

Farblose Flüssigkeit; Sdp., 128–131°C (0.001 Torr); Ausbeute, 17.4 g (14.9%). NMR: $\delta(^1H) + \delta(^{13}C)$ CH_2CH_3 : 1.01 (t, $^3J(HH) = 7.0$ Hz, 12H) + 14.7, 15.0; CH_2CH_3 : 2.87 (q, $^3J(HH) = 7.0$ Hz, 8H) + 39.7, 40.1; 1: 3.14 (td, $^3J(HH) = 8.1$ Hz, $^3J(HH) = 3.6$ Hz, 1H) + 36.9; 2: 3.20 (d, $^3J(HH) = 8.1$ Hz, 2H) + 37.6; SiH: 4.45 (d, $^3J(HH) = 3.6$ Hz, 1H); 4, 8: 6.89–7.15 (m, 4H) + 128.5, 129.0; 5, 9: 6.89–7.15 (m, 4H) + 127.9; 6, 10: 6.89–7.15 (m, 2H) + 124.5, 125.4; 3, 7: 144.4 qC, 142.9 qC. ^{29}Si -NMR: $\delta - 12.1$. IR: $\nu(SiH) 2102\text{ cm}^{-1}$.

$C_{22}H_{34}N_2Si$ (354.61). MS (EI): m/z (%) 354(6) (M^+), 173(100). MS (FI): m/z (%) 354(100).

4.19. *9,10-Dihydro-9-[bis(diethylamino)silyl]anthracen (XXI)*

Farblose Flüssigkeit; Sdp., 135–138°C (0.001 Torr); Ausbeute, 37.1 g (32%). NMR: $\delta(^1H) + \delta(^{13}C)$ CH_2CH_3 : 0.92 (t, $^3J(HH) = 7.0$ Hz, 12H) + 14.8; CH_2CH_3 : 2.88 (q, $^3J(HH) = 7.0$ Hz, 8H) + 39.9; 9a/b 3.79/4.08 (d, $^2J(HH) = 17.7$ Hz, 2H) + 36.7; 2: 3.91 (d, $^3J(HH) = 2.6$ Hz, 1H) + 40.8; SiH: 4.15 (d, $^3J(HH) = 2.6$ Hz (3.70, 4.58 (dd, $^1J(SiH) = 222$ Hz); 4, 7: 7.03–7.22 (m, 4H) + 127.0, 127.4; 5, 6: 7.03–7.22 (m, 4H) + 124.7, 125.7; 3, 8: 134.9 qC, 139.1 qC. ^{29}Si -NMR: $\delta - 19.6$. IR: $\nu(SiH) 2127\text{ cm}^{-1}$.

$C_{22}H_{32}N_2Si$ (352.59). MS (EI): m/z (%) 352(6) (M^+), 173(100). MS (FI): m/z (%) 352(100). Elementaranalyse. Gef.: C, 75.17; H, 9.24; N, 7.97. Ber.: C, 75.07; H, 9.16; N, 7.96%.

4.20. *Bis(diethylamino)silanyl-1-naphthylmethan (XXII)*

Farblose Flüssigkeit; Sdp., 118–120°C (0.001 Torr); Ausbeute, 11.1 g (10.7%). NMR: $\delta(^1H) + \delta(^{13}C)$ CH_2CH_3 : 1.08 (t, $^3J(HH) = 7.1$ Hz, 12H) + 15.0; 11:

2.34 (d, $^3J(HH) = 2.2$ Hz, 2H) + 20.7; CH_2CH_3 : 2.88 (q, $^3J(HH) = 7.1$ Hz, 8H) + 39.5; SiH: 4.46 (t, $^3J(HH) = 2.2$ Hz, 1H); 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8: 7.24–7.88 (m, 7H) + 124.7, 125.7, 126.1, 127.0, 127.4, 128.9, 129.5; 1, 9, 10: 132.3 qC, 134.0 qC; 1: 141.1 qC. ^{29}Si -NMR: $\delta - 15.5$. IR: $\nu(SiH) = 2090\text{ cm}^{-1}$.

$C_{19}H_{30}N_2Si$ (314.55). MS (EI): m/z (%) 314(18) (M^+), 240(100). MS (FI): m/z (%) 314(100).

4.21 *Bis(diethylamino)silanyl-2-naphthyl-methan (XXIII)*

Farblose Flüssigkeit; Sdp., 122–126°C (0.001 Torr); Ausbeute, 35.1 g (33.8%). NMR: $\delta(^1H) + \delta(^{13}C)$ CH_2CH_3 : 1.05 (t, $^3J(HH) = 7.1$ Hz, 12H) + 15.3; 11: 2.75 (d, $^3J(HH) = 2.2$ Hz, 2H) + 24.0; CH_2CH_3 : 2.69 (q, $^3J(HH) = 7.1$ Hz, 8H) + 39.9; SiH: 4.58 (t, $^3J(HH) = 2.2$ Hz, 1H) (4.41, 4.78 dt, $^1J(SiH) = 216$ Hz); 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8: 7.18–7.95 (m, 7H) + 124.3, 125.6, 126.2, 127.0, 127.4, 127.5, 128.3; 2, 9, 10: 131.2 qC, 133.9 qC, 137.3 qC. ^{29}Si -NMR: $\delta - 14.4$. IR: $\nu(SiH) 2105\text{ cm}^{-1}$.

$C_{19}H_{30}N_2Si$ (314.55). MS (EI): m/z (%) 314(24) (M^+), 173(100). MS (FI): m/z (%) 314(100). Elementaranalyse. Gef.: C, 72.15; H, 9.61; N, 9.01. Ber.: C, 72.61; H, 9.55; N, 8.91%.

4.22. *2,2,3,3-Tetrakis(diethylamino)-1-(2-naphthyl)-2,3-disilapropan (XXIV)*

Gelbliches Öl; Verbindung in Fraktion; Sdp., 175–185°C (0.001 Torr) (Luftbadtemperatur); massenspektroskopisch nachweisbar.

$C_{27}H_{50}N_4Si_2$ (486.36). MS (EI): m/z (%) 486(18) (M^+), 173(100). MS (FI): m/z (%) 486(100). Peak matching. Gef.: 486.3593. Ber.: 486.3574.

4.23. *2,2-Bis(diethylamino)-1,3-bis(2'-naphthyl)-2-silapropan (XXV)*

Ist in der Fraktion; Sdp., 145–153°C (0.001 Torr) (Luftbadtemperatur); einem rötlichen; viskosen Öl; massenspektroskopisch nachweisbar.

$C_{30}H_{38}N_2Si$ (454.28). MS (EI): m/z (%) 454(1) (M^+), 313(100). MS (FI): m/z (%) 454(100). Peak matching. Gef.: 454.2801. Ber.: 454.2804.

4.24. *2,2,3,3-Tetrakis(diethylamino)-1,4-bis(2'-naphthyl)-2,3-disilabutan (XXVI)*

Massenspektroskopisch nachgewiesen in der Fraktion; Sdp., 200–210°C (0.001 Torr) (Luftbadtemperatur); einem rötlichen; viskosen Öl.

$C_{38}H_{58}N_4Si_2$ (626.42). MS (EI): m/z (%) 626(04) (M^+), 313(100). MS (FI): m/z (%) 626(100). Peak matching. Gef.: 626.4191. Ber.: 626.4200.

4.25. *Bis(2,6-dimethylpiperidino)silanyl-(2-naphthyl)methan (XXVII)*

Farbloses Öl; Sdp., 162–168°C (0.001 Torr); Ausbeute, 21.7 g (16.7%). NMR: $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C})$ 5': 1.13–1.20 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.8$ Hz, 12H) + 24.3, 24.6; 3': 1.40–1.50 (m, 8H) + 31.6; 4': 1.40–1.50 (m, 4H) + 14.8; 11: 2.39 (d, $^3J(\text{HH}) = 2.7$ Hz, 2H) + 23.9; 2': 3.34 (m, 4H) + 45.8, 46.1; SiH: 4.43 (t, $^3J(\text{HH}) = 2.7$ Hz, 1H); 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8: 7.29–7.74 (m, 7H) + 124.4, 125.7, 126.6, 127.1, 127.5, 127.6, 128.7; 2, 9, 10: 137.8 qC, 131.2 qC, 134.0 qC. ^{29}Si -NMR: $\delta -15.4$. IR: $\nu(\text{SiH}) 2109 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Si}$ (394.67). MS (EI): m/z (%) 394 (18) (M^+), 140(100). MS (FI): m/z (%) 394(100). Elementaranalyse. Gef.: C, 76.01; H, 9.80; N, 7.03. Ber.: C, 76.14; H, 9.64; N, 7.11%.

4.26 *1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)disilan (XXVIII)*

Farblose Flüssigkeit; Sdp., 120–125° (0.001 Torr); Ausbeute, 7.2 g (12.6%). NMR: $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C})$ CH_2CH_3 : 1.05 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 24H) + 15.2; CH_2CH_3 : 2.96 (q, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 16H) + 41.5; SiH: 4.74 (s, 2H). ^{29}Si -NMR: $\delta -22.9$. IR: $\nu(\text{SiH}) = 2102 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Si}_2$ (346.29). MS (EI): m/z (%) 346(18) (M^+), 173(100). MS (FI): m/z (%) 346(100). Peak matching. Gef.: 346.7048. Ber.: 346.7078.

4.27. *Pentakis(diethylamino)disilan (XXIX)*

Rötliches Öl; Sdp., 135–138°C (0.001 Torr); Ausbeute, 23.7 g (34.4%). NMR: $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C})$ CH_2CH_3 : 1.03 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, 30H) + 14.1, 14.5; CH_2CH_3 : 2.96 (q, $^3J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, 20H) + 37.8, 40.8; SiH: 4.67 (s, 1H). ^{29}Si -NMR: δ 1: -20 , 2: -23.4 . IR: $\nu(\text{SiH}) = 2105 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{Si}_2$ (417.24). MS (EI): m/z (%) 417(4) (M^+), 244(100). MS (FI): m/z (%) 417(100). Elementaranalyse. Gef.: C, 57.65; H, 12.70; N, 16.48. Ber.: C, 57.55; H, 12.23; N, 16.78.

4.28. *Bildung der Verbindungen XXX, XXXI und E*

Zu 0.22 mol Na–K-Legierung (6 g K; 2 g Na) in 250 ml Hexan werden 25 g (0.1 mol) Ph_2SiCl_2 gemeinsam mit 34 g (0.1 mol) XVI unter Rühren zugetropft. Die Lösung färbt sich binnen 30 min über blau nach schwarz. Nach 24 h Rühren unter Rückfluß wird auf der Drucknutsche von festen Anteilen abfiltriert, aus dem Filtrat das Hexan abdestilliert und anschließend im Hochvakuum fraktioniert. Neben Diethylamino-diphenylsilan (E) [4] (Sdp., 83–87°C (0.001 Torr); Ausbeute, 2.1 g (8.2%); bezogen auf XVI) erhält man XXX und XXXI.

4.29. *2,3-Bis(diethylamino)-1,1,3,3-tetraphenyl-2,3-disilopropan (XXX)*

Viskoses, gelbliches Öl; Sdp., 193–196°C (0.001 Torr); Ausbeute (bezogen auf XVI), 8.3 g (15.9%). NMR: $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C})$ CH_2CH_3 : 0.66, 0.90 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 12H) + 14.4, 14.5; CH_2CH_3 : 2.82 (q, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 8H) + 41.0, 43.2; 1: 3.61 (d, $^3J(\text{HH}) = 4.7$ Hz, 1H) + 46.2; SiH: 5.19 (dd, $^3J(\text{HH}) = 4.7$ Hz, 1H) (4.96, 5.43 ($^1J(\text{HH}) = 198$ Hz)); 5, 6, 7, 9, 10, 11: 7.04–7.34 (m, 20H) + 2 \times 127.0, 2 \times 128.4, 129.0, 129.7, 135.6; 4: 142.2 qC, 142.9 qC; 8: 138.0 qC, 137.8 qC. ^{29}Si -NMR: δ 2: -12.1 ; 3: -13.6 .

(SiC)-Kopplungen: $^1J(\text{C1Si2}) = 42$ Hz, $^1J(\text{C8Si3}) = 64$ Hz, $^2J(\text{C8Si2}) = 8$ Hz, $^2J(\text{C1Si3}) = 10$ Hz, $^1J(\text{C8'Si3}) = 64$ Hz, $^2J(\text{C8'Si2}) = 8$ Hz.

$\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Si}_2$ (522.29). MS (EI): m/z (%) 522(1) (M^+), 282(100). MS (FI): m/z (%) 522(100). Elementaranalyse. Gef.: C, 74.67; H, 7.73; N, 6.03. Ber.: C, 75.86; H, 8.05; N, 5.36.

4.30. *1,2-Bis(diethylamino)-1,1,2,2-tetraphenylidisilan (XXXI)*

Leicht gelbliche Kristalle (aus Hexan); Schmp. 166°C; Sdp., 185–189°C (0.001 Torr); Ausbeute (bezogen auf Cl_2SiPh_2), 3.7 g (7.3%). NMR: $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C})$ CH_2CH_3 : 0.86 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 12H) + 14.4; CH_2CH_3 : 2.99 (q, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 8H) + 41.1; 3: 7.21–7.36 (m, 8H) + 135.7; 4: 7.21–7.36 (m, 8H) + 127.4; 5: 7.21–7.36 (m, 4H) + 128.8; 2: 138.4 qC. ^{29}Si -NMR: $\delta = -14.9$.

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2$ (508.27). MS (EI): m/z (%) 508(4) (M^+), 268(100). MS (FI): m/z (%) 508(100). Elementaranalyse. Gef.: C, 75.56; H, 7.86. Ber.: C, 75.59; H, 7.87%.

4.31. *(Diethylamino)-diphenylsilan E (erstmalig beschrieben 1968 bei lit. 4)*

Farblose Flüssigkeit; Sdp., 83–87°C (0.001 Torr); Ausbeute, 2.1 g (8.2%); bezogen auf XVI. NMR: $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C}) = \text{CH}_2\text{CH}_3$: 1.00 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 12H) + 15.2; CH_2CH_3 : 2.95 (q, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 8H) + 40.9; SiH: 5.30 (s, 1H); 2: 7.10–7.30 (m, 2H) + 135.1; 3: 7.10–7.30 (m, 2H) + 127.9; 4: 7.10–7.30 (m, 1H) + 129.6; 1: 135.7 qC. ^{29}Si -NMR: $\delta -14.2$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NSi}$ (255.15). MS (EI): m/z (%) 255(18) (M^+), 183(100). MS (FI): m/z (%) 255(100).

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- [1] F. Huppmann, W. Maringgele, T. Kottke und A. Meller, *J. Organomet. Chem.*, 434 (1992) 35.
- [2] A. Meller, *Pure Appl. Chem.*, 63 (1991) 395.
- [3] P.S. Skell und E.J. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1442.
- [4] G. Fuchenhagen, H.J. Graubaum und K. Rühlmann, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 738.
- [5] G.M. Sheldrick, *SHELXS-90*, Universität Göttingen, Göttingen, 1990.
- [6] G.M. Sheldrick, *SHELXS-92*, Universität Göttingen, Göttingen, 1992.
- [7] H. Breederveld und H.I. Watermann, *Research (London)*, 7 (1964) 5.
- [8] R.A. Pike und R.L. Schank, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 2190.